



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Estudio experimental de qubits moleculares de espín

Autor

Ignacio Gimeno Alonso

Director

Fernando Luis Vitalla

Facultad de Ciencias / Grado de Física
Curso 2016-2017

Índice general

1. Introducción y objetivos	1
2. Técnicas experimentales	3
2.1. Sistema de medida de propiedades físicas (PPMS)	3
2.2. Resonadores y líneas de transmisión	4
2.3. Dewar de helio líquido con imanes vectoriales	5
2.4. Analizador de redes	6
2.5. Refrigerador de dilución	6
3. Descripción del sistema: modelo teórico y cálculo de magnitudes físicas	8
3.1. Descripción de la molécula: Hamiltoniano de espín	8
3.2. Cálculo de los niveles de energía y estados	9
3.3. Cálculo de magnitudes físicas en el equilibrio	10
3.4. Relajación espín-red. Tiempo de decoherencia	11
4. Resultados experimentales	13
4.1. Acoplo a líneas de transmisión superconductoras: espectroscopía de banda ancha	13
4.2. Calor específico	16
4.3. Relajación magnética e histéresis	18
4.4. Acoplo a resonadores	20
5. Conclusiones	23
Bibliografía	24
A. Figuras complementarias	26

Capítulo 1

Introducción y objetivos

Un ordenador cuántico será una máquina capaz de procesar información mediante el empleo de los llamados qubits [1]. Estos elementos se diferencian de los bits tradicionales en que pueden encontrarse en cualquier estado superposición $\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$. La posibilidad de trabajar con estos estados superposición puede simplificar la resolución de ciertos tipos de problemas computacionales costosos para la computación tradicional como la simulación de sistemas cuánticos, incluyendo moléculas, fármacos y materiales, la factorización de números primos, base de la criptografía, y la búsqueda en grandes bases de datos. Sin embargo, la construcción de un ordenador cuántico es un trabajo muy complejo debido a la necesidad de medir y controlar de manera precisa el estado cuántico de los qubits, así como de comunicarlos entre sí.

En los últimos años se ha producido un importante desarrollo en el campo de la computación cuántica, llegando incluso a la construcción de procesadores cuánticos de dos o cinco qubits [2, 3]. Entre los candidatos a qubits se encuentran fotones en cavidades [4], iones atrapados por campos eléctricos y enfriados con láser [5], circuitos superconductores [6] o espines en sólidos [7, 8, 9]. Mi trabajo ha consistido en el estudio de las propiedades físicas de una molécula sencilla formada por un único átomo magnético rodeado de átomos no magnéticos. El objetivo último es determinar si cumple las condiciones requeridas para actuar como qubit.

En estas moléculas los estados $|0\rangle$ y $|1\rangle$ están dados por distintas orientaciones del espín electrónico resultante al aplicar las reglas de Hund. La interacción de este espín con el campo cristalino generado por las moléculas, junto con la interacción espín-órbita, provocan que la energía del sistema dependa de la orientación del espín, haciendo posible la elección de dos estados del espín como estados $|0\rangle$ y $|1\rangle$ del qubit. Este qubit presenta múltiples ventajas frente al resto de candidatos: es microscópico, por lo que su comportamiento está descrito exclusivamente por la física cuántica; al ser una molécula es reproducible; se puede emplear la química para sintonizar sus propiedades y para fabricarlas de forma reproducible.

Una de las condiciones más importantes que los qubits deben cumplir es tener un tiempo de coherencia mucho más largo que el tiempo que dura cada operación sobre el elemento. Este tiempo de coherencia, que nos dice cuanto tarda el qubit en sufrir cambios en su estado cuántico motivados por interacciones con su entorno, depende del tipo de qubit y de las condiciones de trabajo [8]. Los qubits que se acoplan a campos eléctricos (iones o circuitos superconductores) presentan velocidades de trabajo elevadas, pero a la vez interaccionan fuertemente con el ruido electromagnético. Los espines nucleares casi no interaccionan con el ruido magnético, pero su velocidad de trabajo es lenta. Los espines electrónicos de las moléculas magnéticas se encuentran entre estos dos extremos, por lo que ofrecen un compromiso entre ambos. Las principales fuentes de ruido en estos qubits moleculares se deben a los espines nucleares de los átomos no magnéticos de la molécula, así como del acoplo entre moléculas vía interacciones dipolares magnéticas.

Existen diversos métodos para reducir estos efectos que han dado lugar a un aumento de los tiempos de coherencia de estos qubits, llegando a valores de hasta 1 ms en moléculas que contienen el ion vanadilo, $(VO)^{2+}$ [10].

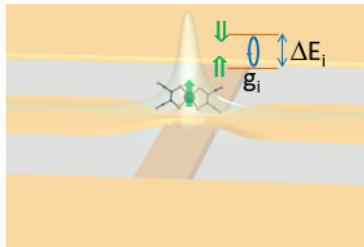


Figura 1.1: Propuesta de un procesador cuántico compuesto por qubits moleculares. Mediante una línea de transmisión superconductora producimos la transición del qubit del estado $|0\rangle$ al $|1\rangle$, mientras que la comunicación entre diferentes espines se realiza mediante el empleo de resonadores superconductores [11].

Las labores de manipulación y comunicación de los qubits entre sí, necesarias para realizar desde puertas lógicas hasta arquitecturas más complejas, son las principales dificultades con las que nos encontramos a la hora de construir un ordenador cuántico. La aplicación de puertas lógicas se consigue mediante el empleo de señales de microondas de las frecuencias adecuadas. Sin embargo, en los sistemas experimentales más comunes, que emplean cavidades resonantes, las señales deben tener frecuencias similares a la natural de la cavidad. Para evitar este problema se pueden combinar los qubits moleculares con resonadores y líneas de transmisión de microondas [11, 12], capaces de hacer que un único fotón pase por ellos. Este sistema presenta dificultades, como un menor acoplo de los espines al fotón que en el caso de qubits superconductores, pero resolverlos implicaría un importante avance en el campo de la computación cuántica, pudiendo convertirse este sistema mencionado en el predominante a la hora de construir ordenadores cuánticos.

En este trabajo hemos realizado un estudio de un cristal, al que llamaremos VO-porf, formado por moléculas compuestas por un ion de vanadio rodeado de átomos no magnéticos. La molécula estudiada presenta un ion vanadilo $(VO)^{2+}$, con el cual se han obtenido los tiempos de coherencia más largos observados [10]. El magnetismo proviene de un único electrón en un orbital d, y corresponde a un sistema de espín electrónico $S = 1/2$ que es sencillo y puede, por lo tanto, codificar los estados $|0\rangle$ y $|1\rangle$ del qubit. Además, la envoltura magnética está formada por moléculas de porfirina, una molécula plana que favorece la integración del qubit en dispositivos. Estas razones son las que nos han llevado a realizar un estudio de esta molécula.

El estudio del cristal de VO-porf ha tenido como objetivos caracterizar las propiedades físicas y la estructura de niveles de la molécula, así como analizar la relajación espín-red, que determina el tiempo de coherencia de una molécula aislada, y estudiar su acoplo a circuitos superconductores. Por último, este trabajo me ha servido para familiarizarme con el campo de investigación de la computación cuántica y con algunas técnicas experimentales de la física de materia condensada y de bajas temperaturas.

En el capítulo 2 del trabajo realizamos una descripción de los distintos dispositivos empleados para el estudio del cristal de VO-porf. En el capítulo 3 describimos la molécula estudiada y su Hamiltoniano de espín, y derivamos las expresiones empleadas para la determinación de las distintas magnitudes físicas de interés. En el capítulo 4 mostramos los resultados experimentales obtenidos, y en el capítulo 5 presentamos las conclusiones a las que llegamos a partir de ellos.

Capítulo 2

Técnicas experimentales

2.1. Sistema de medida de propiedades físicas (PPMS)

El sistema de medida de propiedades físicas es un equipo comercial, propiedad del Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza, diseñado y fabricado por Quantum Design. Permite medir distintas propiedades físicas de una muestra, tales como capacidad calorífica o imanación, que son las medidas que realizaremos. Con este sistema se pueden llevar a cabo experimentos en un rango de temperaturas desde 0.35 K hasta temperatura ambiente, a la vez que se puede aplicar un campo magnético de hasta 9 T.

El sistema está compuesto por un criostato (o “dewar”) de helio líquido dentro del cual hay un imán superconductor, un sistema electrónico externo encargado de controlar todos los parámetros del PPMS, y un ordenador con el que programamos las medidas a realizar y tomamos los datos (figura A.1). También tiene una sonda con un refrigerador de ^3He , que nos permite llegar a la temperatura mínima de 0.35 K al introducirla en el dewar.

Para la medida de la capacidad calorífica, el PPMS emplea una técnica de relajación. Esta técnica mide la respuesta del circuito térmico RC, formado por los cables del calorímetro (R) y la combinación del calorímetro, la muestra y la grasa empleada para fijar la muestra (C). Al aplicar un pulso de potencia (P, equivalente a la corriente de un circuito eléctrico RC) al sistema, su temperatura T aumenta respecto de la inicial T_0 siguiendo la siguiente relación exponencial, equivalente a la que seguiría el voltaje en el circuito RC:

$$T(t) - T_0 = PR \left[1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right] \quad (2.1)$$

donde $\tau = RC$ es el tiempo de relajación del sistema (calorímetro, grasa y muestra), y

$$C = C_{\text{muestra}} + C_{\text{calorim}} + C_{\text{grasa}}$$

La potencia aplicada es tal que la temperatura del sistema no aumente más de un 5 % respecto a T_0 . Una vez que se deja de aplicar potencia, la temperatura vuelve a su valor inicial siguiendo una relación exponencial con el mismo tiempo de relajación (figura 2.1(a)). Realizando un ajuste de estas dos curvas, podemos obtener $\tau \simeq t_{\text{exp}}$ y, conociendo las aportaciones del calorímetro y de la grasa empleada, en nuestro caso Apiezon N, así como la resistencia térmica de los hilos, finalmente obtenemos la capacidad calorífica de la muestra.

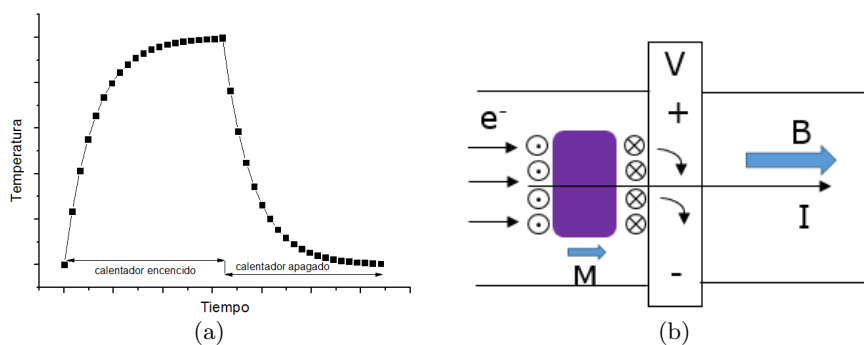


Figura 2.1: (a) Ejemplo de la evolución de la temperatura en el proceso de medida de capacidad calorífica. La temperatura aumenta exponencialmente cuando el calentador está encendido, mientras que disminuye, también exponencialmente, al apagarlo. (b) Esquema del funcionamiento de la medida de la imanación con microsonda Hall. Un campo magnético paralelo a la corriente induce en la muestra una imanación también paralela, que a su vez genera un campo magnético perpendicular a la corriente. Este campo desvía los electrones provocando una diferencia de potencial entre los lados del magnetómetro, proporcional al campo magnético creado por la muestra y por lo tanto a la imanación.

Respecto a la medida de la imanación, se ha empleado la magnetometría con microsonda Hall (figura 2.1(b)). El magnetómetro está formado por dos capas semiconductoras de GaAs y AlGaAs, entre las cuales se quedan confinados los electrones formando un gas bidimensional. El motivo de emplear estos semiconductores es que tienen una densidad de portadores de carga pequeña, lo que aumenta el coeficiente Hall y por lo tanto la señal obtenida, mientras que presentan una alta movilidad de los portadores, lo que implica una baja resistividad del sistema y una sensibilidad mayor.

El método utilizado emplea el efecto Hall que aparece cuando una corriente eléctrica atraviesa una zona con un campo magnético perpendicular. Si la corriente atraviesa una lámina de material, aparece un potencial entre las caras de la lámina que contrarresta la fuerza de Lorentz originada por el campo magnético. Si este campo está generado por la imanación M de nuestra muestra, el voltaje generado es proporcional a M .

2.2. Resonadores y líneas de transmisión

Los resonadores y líneas de transmisión coplanares empleados, sobre las que se ha depositado el cristal a analizar, están fabricados con niobio, que es superconductor por debajo de 9.2 K, depositado sobre una lámina de zafiro, material aislante con pocas pérdidas dieléctricas.

Estos circuitos se han fabricado mediante litografía óptica. Este método emplea una máscara con el patrón que se quiera tener en el circuito final. Esta máscara se coloca encima de una oblea de zafiro en la que se ha depositado niobio y, sobre él una resina fotosensible. Tras esto, se irradia la máscara con luz ultravioleta y, con un revelador, se quita la resina que ha recibido radiación. De esta forma, la resina queda con el patrón deseado. Si ahora eliminamos el niobio de las zonas donde hemos quitado la resina, y posteriormente eliminamos la resina, nos queda el circuito deseado de niobio sobre la base de zafiro.

La principal característica de los resonadores es que están conectados al resto del circuito mediante dos condensadores, uno a la entrada y otro a la salida. Esto provoca que la señal eléctrica se transmita por el circuito únicamente cuando un número entero de medias longitudes de onda coincida con la longitud L del resonador ($L = (n + 1)\frac{\lambda}{2}$). La frecuencia de resonancia

está caracterizada por la longitud del resonador ($f_n = (n + 1)\frac{v}{2L}$), por lo que podemos emplear resonadores de distintas longitudes en función de la frecuencia a la que nos interese realizar medidas. El motivo de que usemos resonadores es que en ellos los fotones se quedan confinados durante un tiempo, lo que aumenta su acoplo con los espines del cristal y por lo tanto la señal que detectamos.

Un parámetro que caracteriza las distintas resonancias de los resonadores es el factor de calidad $Q = \frac{f_n}{\Delta f_n}$. Este parámetro mide la relación entre la energía media almacenada en el resonador y la disipada por segundo.

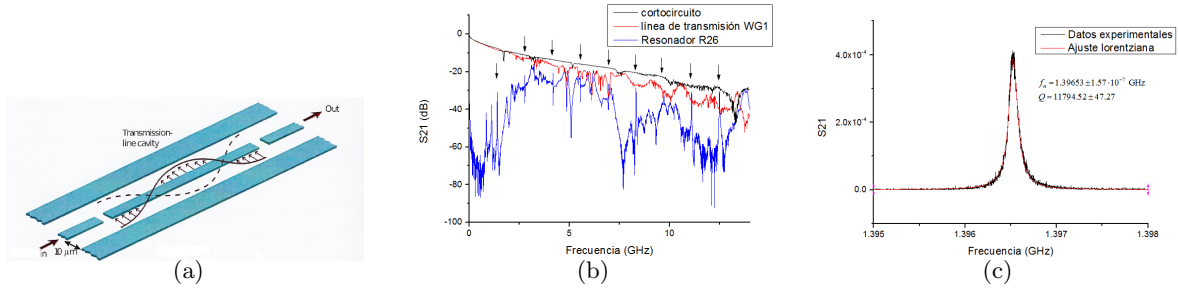


Figura 2.2: (a) Diagrama de un resonador coplanar en el que se ve el primer armónico. (b) Comparación de las transmisiones de una PCB equivalente a un cortocircuito, una línea de transmisión y un resonador. Para las frecuencias de resonancia, el resonador puede llegar a transmitir tan bien como la línea de transmisión o incluso como el cortocircuito. (c) Ajuste de una curva de resonancia. Se ve que se cumple una relación lorentziana.

Las líneas de transmisión están formadas por una línea de niobio depositada sobre una base de zafiro, y placas de niobio a ambos lados de la línea y separados de ella, que hacen de tierra. La única diferencia respecto a los resonadores es que las líneas de transmisión no tienen condensadores de acoplo a la entrada ni a la salida, por lo que la señal pasa por ellas independientemente de su frecuencia. Emplearemos las líneas de transmisión cuando queramos realizar una medida para todo el rango de frecuencias disponible.

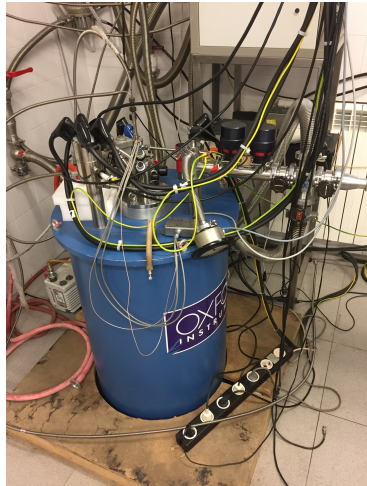
En la figura 2.2(b) vemos la transmisión típica de un cortocircuito, una línea de transmisión y un resonador. Vemos que las pérdidas de estos circuitos aumentan conforme lo hace la frecuencia, debido a las pérdidas dieléctricas del circuito. En la figura 2.2(c) podemos ver en detalle la transmisión, ya en escala lineal, para la frecuencia de resonancia del modo fundamental del resonador.

2.3. Dewar de helio líquido con imanes vectoriales

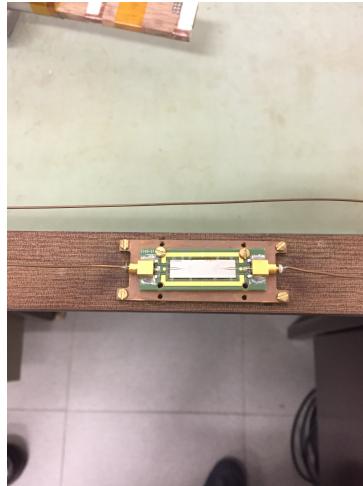
Para hacer medidas de las muestras a baja temperatura y con campo magnético, hemos empleado un dewar de 90 litros de helio líquido, en cuyo interior tenemos un imán vectorial superconductor fabricado por Oxford Instruments (figura 2.3(a)), formado por tres solenoides superconductores con ejes mutuamente ortogonales. Dos de estos solenoides, los correspondientes a los ejes X e Y, permiten alcanzar campos magnéticos de hasta 1 T, mientras que el correspondiente al eje Z (la vertical) alcanza 9 T.

Para introducir en el dewar de helio tanto los cristales analizados como los resonadores y líneas de transmisión empleadas, hemos hecho uso de una sonda que nos permite sumergir la muestra y medir la transmisión de señal a través de ella (figura 2.3(b)). Esta sonda tiene un

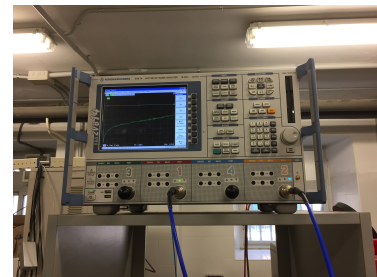
extremo preparado para atornillar el circuito empleado, mientras que en el extremo opuesto tenemos conectores tipo SMA, aptos para señales de microondas. Por la sonda transcurren dos cables coaxiales superconductores que se conectan al circuito empleado mediante conectores tipo SMP, aptos también para microondas.



(a) Dewar de helio líquido con imanes vectoriales en su interior



(b) Extremo de la sonda con resonador



(c) Analizador de redes R&S ZVB14, midiendo a temperatura ambiente la transmisión de un resonador coplanar superconductor

Figura 2.3: Sistema empleado para refrigerar y caracterizar la transmisión de microondas de líneas de transmisión y resonadores coplanares.

Todo el sistema, tanto los imanes vectoriales como el analizador de redes, puede ser controlado mediante un software desarrollado con el programa LabVIEW. Este software nos permite hacer barridos en campo magnético, potencia y frecuencia de la señal de forma automática.

2.4. Analizador de redes

Para caracterizar las posibles transiciones de energía de los cristales analizados, y los resonadores y líneas de transmisión empleadas para este fin, hemos empleado un dewar de helio líquido dentro del cual hay un imán vectorial, en el que introducimos la muestra sobre los resonadores o las líneas de transmisión, y un analizador de redes.

El analizador de redes empleado es el modelo ZVB14 de la compañía Rohde & Schwarz (figura 2.3(c)). Este dispositivo emite una señal eléctrica en el rango de microondas, con frecuencias desde 10 MHz hasta 14 GHz y potencia ajustable. Esta señal pasa por el sistema que se desea estudiar, para posteriormente volver al analizador, que mide tanto la señal transmitida a través del sistema como la reflejada.

2.5. Refrigerador de dilución

Con el dewar de helio líquido podemos llegar hasta una temperatura de 4.2 K, a la cual se produce la licuación del helio. Esta temperatura es suficiente para algunas de las medidas que se han realizado, pero para medidas a más baja temperatura ha sido necesario emplear un refrigerador de dilución de Oxford Instruments.

Un refrigerador de dilución aprovecha las propiedades de una mezcla de ^3He y ^4He a baja temperatura. Si tenemos esta mezcla con una concentración de ^3He que, en nuestro caso, es del 20 %, a una temperatura aproximadamente de 400 mK se produce una separación de fases (figura 2.4(a)): obtenemos una fase concentrada con ^3He puro, y otra fase diluida formada principalmente por ^4He , con una pequeña concentración de ^3He que se mantiene hasta $T = 0$. Para enfriar este sistema, debemos conseguir un flujo continuo de átomos de ^3He de la fase concentrada a la diluida. Esto se consigue sacando átomos de ^3He de la fase diluida. Al hacerlo, como la concentración de ^3He en la fase diluida debe mantenerse constante, algunos átomos de la fase concentrada pasarán a la diluida, absorbiendo calor de su entorno, es decir, de la cámara de mezcla. De esta forma, se pueden conseguir temperaturas cercanas al cero absoluto por tiempo indefinido. En nuestro refrigerador la temperatura mínima cuando se conecta el equipo experimental es de unos 150 mK.

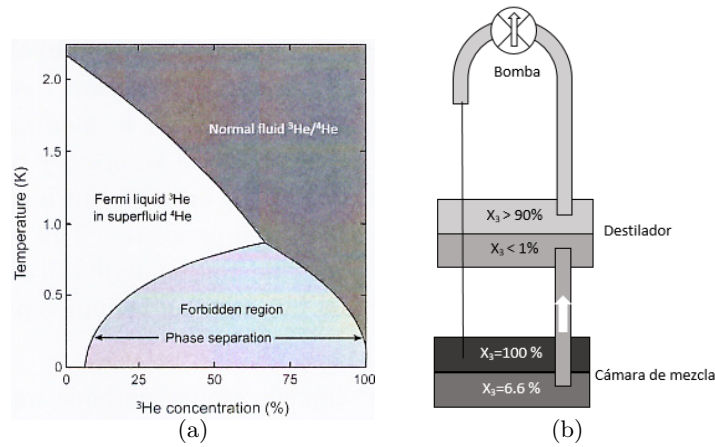


Figura 2.4: (a) Diagrama de fases de la mezcla ^3He - ^4He en función de la concentración X_3 de ^3He [13]. (b) Esquema de un refrigerador de dilución.

El esquema de un refrigerador de dilución se muestra en la figura 2.4(b). En la cámara de mezcla tenemos las dos fases. La fase diluida, que tiene una concentración de ^3He aproximada de 6.6 %, está en el fondo, mientras que la fase concentrada se encuentra encima. Para conseguir extraer ^3He de la fase diluida, se emplea el destilador, que está conectado a la fase diluida, y del que se hace vacío con una bomba externa. Este depósito tiene ^4He superfluido a una temperatura mayor que la cámara de mezcla, y conectado a la fase diluida. La diferencia de temperaturas y de concentraciones de ^3He provoca que algunos átomos de 3 vayan de la fase diluida al destilador. Una vez aquí, las condiciones de temperatura provocan que el ^3He se separe casi completamente del ^4He , pudiendo devolverlo a la cámara de mezcla para repetir el ciclo. Finalmente, unos cables coaxiales criogénicos nos permiten medir tanto la temperatura del sistema como la transmisión del circuito objeto de estudio conectado a la cámara de mezcla.

Capítulo 3

Descripción del sistema: modelo teórico y cálculo de magnitudes físicas

3.1. Descripción de la molécula: Hamiltoniano de espín

El candidato a qubit que hemos estudiado ha sido la molécula de $C_{56}H_{44}N_4O_9V$ (VO-porf), cuya estructura se muestra en la figura 3.1. La molécula consiste principalmente en una porfirina de vanadio enlazado a un átomo de oxígeno. El vanadio, que se encuentra en forma de ion V^{4+} , es el único átomo magnético del sistema, mientras que el resto de átomos no magnéticos le confieren estabilidad. El ion de vanadio presenta una configuración electrónica $3d^1$, es decir, se trata de un único electrón desapareado, lo que le confiere interés como qubit. Las reglas de Hund dan un estado fundamental para el ion aislado con $S=1/2$ y $L=2$. Al coordinarse para formar la molécula, aparece un campo cristalino responsable de un efecto de bloqueo de L , dando un valor efectivo $L_{eff}=0$. El único isótopo estable de vanadio es ^{51}V . Empleando el modelo nuclear de capas sabiendo que este isótopo tiene 23 protones y 28 neutrones, obtenemos un espín nuclear $I=7/2$.

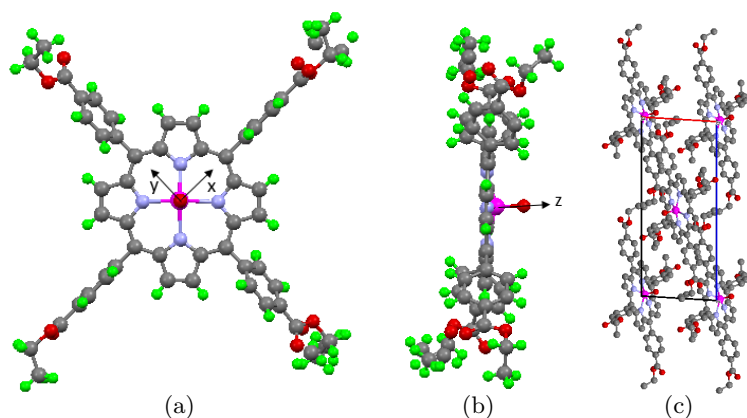


Figura 3.1: Vista de frente (a), de perfil (b) y empaquetado (c) de la molécula estudiada con sus ejes principales. La esfera morada representa el V, las rojas O, las grises C, las verdes H y las azules N.

El comportamiento del V^{4+} en presencia de un campo magnético \vec{H} está descrito por el

siguiente hamiltoniano [14]:

$$\mathcal{H} = -\mu_B (\vec{H} \cdot \hat{g} \cdot \vec{S}) - \mu_N (\vec{H} \cdot \hat{g}_N \cdot \vec{I}) + (\vec{S} \cdot \hat{A} \cdot \vec{I}) \quad (3.1)$$

donde los dos primeros términos dan cuenta de la interacción del espín electrónico y nuclear, respectivamente, con el campo magnético (efecto Zeeman), y el tercero es la interacción hiperfina entre ambos. Los factores \hat{g} , \hat{A} y \hat{g}_N son matrices 3×3 que introducen las posibles anisotropías que pueda tener el sistema. Una aproximación que hemos realizado ha sido considerar $g_{ij} = A_{ij} = 0$ si $i \neq j$, lo que implica suponer que el sistema tiene tres ejes principales ortogonales en direcciones x, y, z dictadas por la simetría local, como se muestra en la figura 3.1. Otra aproximación que hemos realizado ha sido despreciar el efecto Zeeman nuclear. El motivo es que está multiplicado por el magnetón nuclear, tres órdenes de magnitud menor que μ_B . Esto hace que su contribución sea despreciable comparada con la del resto del Hamiltoniano. Estas dos aproximaciones conducen a un Hamiltoniano simplificado como sigue:

$$\mathcal{H} = -\mu_B (g_{xx}H_xS_x + g_{yy}H_yS_y + g_{zz}H_zS_z) + (A_{xx}S_xI_x + A_{yy}S_yI_y + A_{zz}S_zI_z) \quad (3.2)$$

El efecto Zeeman (primer término) provoca un desdoblamiento de los niveles en función de las distintas componentes del espín. El término de estructura hiperfina, por su parte, representa la interacción entre la imanación electrónica y el campo magnético creado por el momento magnético nuclear. Análogamente al efecto Zeeman, esta interacción induce la separación de los niveles de energía en función de las componentes del espín nuclear.

Al resolver el Hamiltoniano dado por la expresión (3.2) obtenemos los niveles de energía de la molécula en función del campo magnético y sus autoestados. Una vez conocidos estos resultados, podemos determinar las posibles transiciones que pueden tener lugar en la molécula y la energía necesaria para que se produzcan, a la vez que otras magnitudes como la imanación teórica de la molécula o la contribución magnética al calor específico.

3.2. Cálculo de los niveles de energía y estados

Para la diagonalización del hamiltoniano dado por la expresión (3.2) y la obtención de las energías y los autoestados del sistema hemos empleado un programa de cálculo numérico en lenguaje C. En él, en primer lugar definimos la matriz del hamiltoniano en la base de las terceras componentes de \vec{S} e \vec{I} , $|m_S m_I\rangle$ ($|+1/2 - 7/2\rangle, \dots, |+1/2 + 7/2\rangle, |-1/2 - 7/2\rangle, \dots, |-1/2 + 7/2\rangle$). Una vez definida la diagonalizamos mediante el empleo de la biblioteca Eispack empleando el hecho de que la matriz es hermítica [15]. Al hacerlo, el programa guarda en un fichero los autovalores (figura 3.2(a)) y en otro los autoestados (figura 3.2(b)), junto con el campo magnético seleccionado. La figura 3.2 muestra la dependencia de los $(2S+1)(2I+1) = 16$ niveles de energía y dos ejemplos de las funciones de onda para el caso en que el campo magnético aplicado es paralelo al eje \hat{Z} del cristal. A campos bajos respecto a la interacción hiperfina los autoestados están dados por $F = S + I$; $S - I$, siendo una combinación de varios estados de la base, es decir, un estado entrelazado del espín electrónico y el nuclear, mientras que para campos altos los autoestados son los propios estados de la base inicial. La diferencia de energías entre el estado $|+1/2 m_I\rangle$ y $|-1/2 m_I\rangle$ es, entonces, $\Delta E(m_I) \simeq g\mu_B H + A m_I$.

Los términos g_{xx} , g_{yy} y g_{zz} que aparecen en el Hamiltoniano, al igual que los de \hat{A} , están referidos a los ejes de la molécula. Sin embargo, en los diferentes experimentos la orientación del campo magnético no tiene por qué coincidir con ninguno de estos ejes. En un caso general, la variación de los niveles de energía con el campo y el desdoblamiento entre los niveles por efecto de la interacción hiperfina se puede describir mediante factores $g_{\hat{n}}$ y $A_{\hat{n}}$ efectivos, relacionados

con los valores principales mediante las expresiones siguientes [14]:

$$g_{\hat{n}} = \sqrt{g_{xx}^2 n_x^2 + g_{yy}^2 n_y^2 + g_{zz}^2 n_z^2} \quad (3.3)$$

$$A_{\hat{n}} = \sqrt{\frac{A_{xx}^2 g_{xx}^2 n_x^2 + A_{yy}^2 g_{yy}^2 n_y^2 + A_{zz}^2 g_{zz}^2 n_z^2}{g_{\hat{n}}^2}} \quad (3.4)$$

$$\hat{n} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

donde θ y φ son los ángulos que forma el campo magnético con los ejes moleculares z y x .

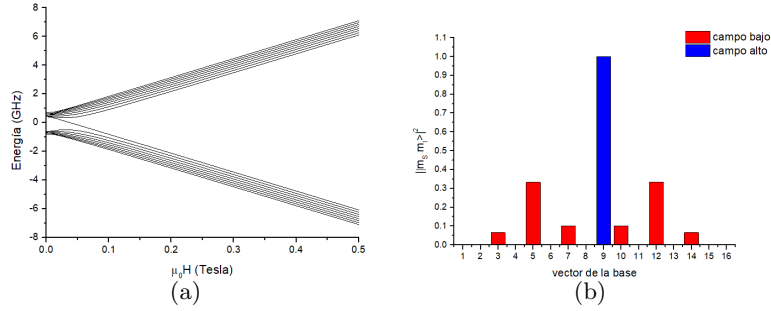


Figura 3.2: (a) Energías en función del campo magnético aplicado para un sistema similar al estudiado. (b) Ejemplo de las aportaciones de los vectores de la base inicial $|m_S m_I\rangle$ a los autoestados del sistema. El vector 1 corresponde al primer vector $|+1/2 - 7/2\rangle$ y el 16 al último vector $|-1/2 + 7/2\rangle$.

Tras obtener las energías y los autoestados, como en experimentos de absorción de microondas se obtienen las transiciones entre estados, el programa calcula la amplitud de probabilidad de transición entre los distintos autoestados haciendo uso de la siguiente expresión (regla de oro de Fermi)[16]:

$$\Gamma_{i \rightarrow f} \propto \left| \langle i | -\hat{g} \mu_B \vec{H}(t) \vec{S} | f \rangle \right|^2 \quad (3.6)$$

$$\langle i | -\hat{g} \mu_B \vec{H}(t) \vec{S} | f \rangle = \sum \langle i | m_S m_I \rangle \langle m'_S m'_I | f \rangle \langle m_S m_I | -\hat{g} \mu_B \vec{H}(t) \vec{S} | m'_S m'_I \rangle$$

siendo $\Gamma_{i \rightarrow f}$ la amplitud de probabilidad de transición del autoestado inicial i al final f , calculados por el programa, $\vec{H}(t) = \vec{H}_0 \cos(\omega t)$ un el campo magnético asociado a los fotones de una frecuencia ω y la suma se realiza sobre todos los estados $|m_S m_I\rangle$ y $|m'_S m'_I\rangle$. Analizando esta expresión encontramos que únicamente podrán darse transiciones entre estados que conserven la tercera componente del espín nuclear. Una vez que se han calculado las amplitudes de probabilidad, el programa guarda en otro fichero las transiciones más probables junto con el campo magnético y la diferencia de energías, dada en frecuencia, correspondiente a cada transición.

3.3. Cálculo de magnitudes físicas en el equilibrio

Una vez conocidas las energías y los autoestados en función del campo magnético aplicado hemos calculado tanto la imanación como la contribución magnética al calor específico haciendo uso de las siguientes expresiones :

$$M_{\hat{h}}(\vec{H}) = \frac{N_A \mu_B}{Z} \sum_n \langle n | \hat{g} \cdot \vec{S} \cdot \hat{h} | n \rangle e^{-\beta E_n} \quad (3.7)$$

$$\frac{c_M}{R} = \beta^2 \left(\langle E_n^2 \rangle - \langle E_n \rangle^2 \right) \quad (3.8)$$

siendo $Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$ la función de partición del sistema, \hat{h} el vector director del campo magnético aplicado y $\beta = 1/k_B T$. La contribución magnética al calor específico únicamente tendrá relevancia para baja temperatura, siendo la forma típica de esta contribución la mostrada en la figura 3.3(a), mientras que en la figura 3.3(b) se muestra una curva de la imanación.

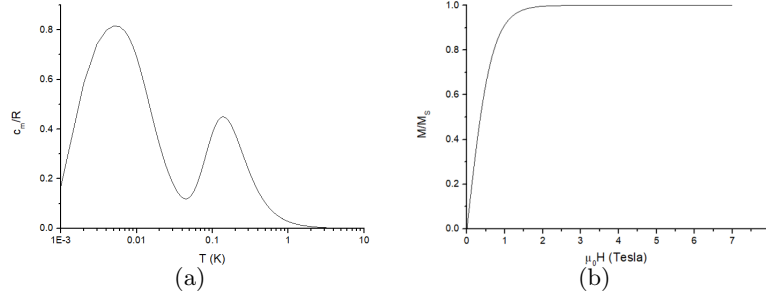


Figura 3.3: (a) Contribución magnética al calor específico para $B=0.25$ T. Los dos picos son las llamadas anomalías de Schottky, que aparecen al tener un sistema con niveles energéticos discretos. La posición de estos picos varía con el campo aplicado, de forma que al aumentar el campo también lo hace la temperatura a la que aparecen. (b) Ejemplo de la curva teórica de la imanación para campo aplicado en el eje z de la molécula. Al aumentar el campo se llega a la saturación. En este caso $\frac{M_S}{N_A} = g_{zz} S \mu_B$.

Además de la contribución debida al cambio en las poblaciones de los niveles magnéticos, existe una contribución a c debida a las vibraciones de la red. Para calcularla hemos hecho uso del modelo de Debye [17], considerando vibraciones tanto intermoleculares, debidas a fonones acústicos, como intramoleculares, causadas por fonones ópticos. Para obtener estas aportaciones hemos realizado un cálculo numérico del calor específico dado por el modelo:

$$c = 9N_A k_B T^3 \left[\frac{1}{\theta_{ac}^3} \int_0^{\theta_{ac}/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} + \frac{n_{op1}}{\theta_{op1}^3} \int_{\theta_{ac}/T}^{\theta_{op1}/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} + \frac{n_{op2}}{\theta_{op2}^3} \int_{\theta_{op1}/T}^{\theta_{op2}/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \right] \quad (3.9)$$

Para la correcta reproducción de los resultados obtenidos experimentalmente ha sido necesario emplear tres términos en el cálculo. Cada término tiene su propia temperatura de Debye cuyo valor ajustaremos con los datos del calor específico obtenidos experimentalmente.

3.4. Relajación espín-red. Tiempo de decoherencia

Un factor especialmente relevante a la hora de determinar si la molécula estudiada puede actuar como qubit es el tiempo de decoherencia, el tiempo de vida de un estado excitado. Nos interesa que este tiempo sea lo más largo posible, de forma que podamos realizar el máximo número de operaciones con el qubit antes de perder su información. En el caso de una molécula aislada, el decaimiento del estado se debe a la interacción entre los espines del sistema con los fonones de la red que modulan el campo cristalino, y depende de la temperatura a la que tenemos el sistema y de los procesos de intercambio de energía entre espines y fonones. En la molécula estudiada se pueden dar transiciones entre dos estados (del estado $m_S = +1/2$ al $m_S = -1/2$ y viceversa, manteniendo m_I constante), por lo que los procesos

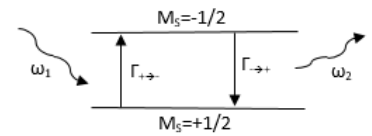


Figura 3.4: Representación gráfica del proceso de relajación espín-red.

que tienen lugar son el Raman y el directo [14]. En el proceso Raman se produce una inversión del espín debido a la absorción virtual de un fonón de frecuencia ω_1 y la posterior emisión de un fonón de frecuencia ω_2 , cumpliendo que la diferencia de energías entre estos dos fonones corresponda al cambio en la energía del espín (figura 3.4). En el caso del proceso directo la frecuencia del fonón coincide con la de transición entre los estados presentes e induce, por tanto, una transición resonante. La densidad de fonones cuya frecuencia coincide con la de resonancia es pequeña, por lo que el tiempo de relajación asociado a este proceso suele ser relativamente largo [14].

Para obtener experimentalmente este tiempo de relajación hemos empleado medidas de la imanación en función del tiempo, es decir, en condiciones de no equilibrio, para un campo magnético fijo, así como en función del campo magnético. Para obtener el tiempo de relajación en el primer caso hemos considerado las variaciones de las poblaciones relativas P_+ y P_- de espines con $m_S = +1/2$ y $m_S = -1/2$:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dP_+}{dt} &= \Gamma_{- \rightarrow +} P_-(t) - \Gamma_{+ \rightarrow -} P_+(t) \\ \frac{dP_-}{dt} &= \Gamma_{+ \rightarrow -} P_+(t) - \Gamma_{- \rightarrow +} P_-(t) \end{aligned} \right\} \quad (3.10)$$

donde $\Gamma_{- \rightarrow +}$ y $\Gamma_{+ \rightarrow -}$ son los ritmos de transición del estado $-1/2$ al $+1/2$ y del estado $+1/2$ al $-1/2$ respectivamente. Sabiendo que se debe cumplir la ecuación de balance detallado $\Gamma_{+ \rightarrow -} = \Gamma_{- \rightarrow +} e^{-\beta \Delta E}$ [18] y que la imanación viene dada por $M = Ng\mu_B S (P_+ - P_-)$, obtenemos finalmente la dependencia temporal de la imanación:

$$M(t) = M(t=0) + [M_{eq} - M(t=0)] \left(1 - e^{-t/T_1}\right) \quad (3.11)$$

siendo M_{eq} la imanación en equilibrio del sistema para el campo aplicado y $\frac{1}{T_1} = \frac{\Gamma_{+ \rightarrow -} + \Gamma_{- \rightarrow +}}{2}$. Por lo tanto, ajustando la imanación experimental a esta curva podemos obtener el tiempo de relajación del cristal T_1 .

Para la segunda medida del tiempo de relajación hemos hecho uso del ciclo de histéresis que aparece en la imanación. Si medimos la imanación entre dos campos H_1 y $H_2 < H_1$ se cumplen las siguientes expresiones [19, 20]:

$$\left. \begin{aligned} M_{up}(H_2) &= M_{up}(H_1) + [M_{eq}(H_2) - M_{up}(H_1)] \left(1 - e^{-\frac{|\Delta H|}{v\tau}}\right) \\ M_{down}(H_1) &= M_{down}(H_2) + [M_{eq}(H_1) - M_{down}(H_2)] \left(1 - e^{-\frac{|\Delta H|}{v\tau}}\right) \end{aligned} \right\} \quad (3.12)$$

donde M_{eq} es la imanación en equilibrio, $\Delta H = H_1 - H_2$, M_{up} y M_{down} la imanación cuando disminuimos y aumentamos el campo respectivamente y v la velocidad a la que varía el campo magnético. Considerando que se cumple $M_{down}(H_1) = -M_{up}(H_1)$ y $M_{down}(H_2) = -M_{up}(H_2)$ y desarrollando, obtenemos finalmente la siguiente expresión para τ :

$$T_1 = \frac{t}{\ln \left[1 + \frac{|\Delta H| \left(\frac{dM_{up}}{dH} + \frac{dM_{down}}{dH} \right)}{M_{up} - M_{down}} \right]} \quad (3.13)$$

siendo $t = \frac{|\Delta H|}{v}$ el tiempo que se tarda en realizar el cambio en el campo de H_1 a H_2 o viceversa.

Capítulo 4

Resultados experimentales

4.1. Acoplo a líneas de transmisión superconductoras: espectroscopía de banda ancha

Experimentos a T=4.2 K

Para las medidas de espectroscopía hemos empleado una línea de transmisión WG1 (sección 2.2) sobre la que hemos depositado un cristal de VO-porf fijado mediante el empleo de grasa Apiezon N, apta para criogenia y alto vacío (figura 4.1(a)). El cristal empleado cumple las siguientes tres condiciones: es grande, lo que provoca un acoplo suficiente con la radiación electromagnética como para poder obtener buena señal; tiene una de sus caras plana, aumentando la superficie de contacto con la línea y por lo tanto el acoplo; es monocristalino, por lo que la señal obtenida se deberá a una única orientación del cristal y no se mezclará con la señal debida a distintas orientaciones. Esta última característica se analizó mediante el empleo de un microscopio con luz polarizada, comprobando que el cristal extinguía completamente la luz para una orientación del polarizador del microscopio. Hemos colocado el cristal en la línea de forma que su eje de crecimiento (eje b en la figura 4.1(b)), único eje del cristal que conocemos con seguridad, sea paralelo al eje Z del laboratorio. Una vez introducida la línea con el cristal en helio líquido a 4.2 K hemos aplicado campo magnético en los ejes X, Y, Z del laboratorio, desde 0 T hasta 0.5 T en pasos de 2 mT. Este campo es el que nos provoca la separación entre los distintos niveles de energía del cristal. Los ejes X y Z del laboratorio coinciden con los ejes cristalinos c y b respectivamente, mientras que el eje Y no es completamente paralelo al eje a del cristal. Para cada campo, hemos aplicado por la línea de transmisión radiación electromagnética con frecuencia desde 10 MHz a 14 GHz, responsable de las transiciones entre los distintos estados de la muestra.

Para analizar los resultados, necesitamos conocer la orientación del campo referida a los ejes principales de la molécula. Para ello, ha sido necesario obtener los vectores directores de las direcciones de aplicación del campo (X, Y, Z) respecto a los ejes principales de la molécula (x , y , z), para lo cual hemos determinado los ángulos θ que forma el campo magnético con el eje z de la molécula mediante el software Mercury. No nos ha sido necesario calcular los ángulos φ con el plano xy de la molécula ya que, considerando que su simetría nos impone $g_{xx} = g_{yy}$, el ángulo φ no influye en la variación con el campo de las energías de transición. Los ángulos θ obtenidos son los siguientes:

$$\theta_X = 27.64^\circ \quad \theta_Y = 76.19^\circ \quad \theta_Z = 64.82^\circ$$

donde el subíndice nos indica la dirección del campo.

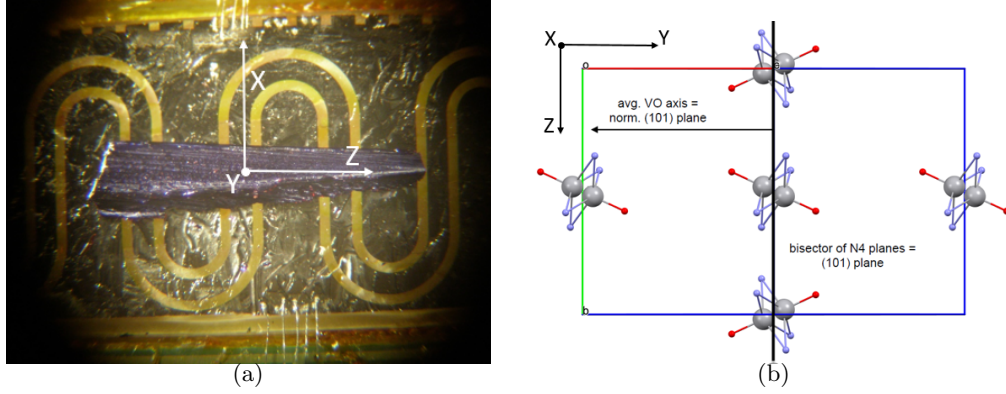


Figura 4.1: (a) Foto de un cristal de VO-porf colocado sobre la línea de transmisión WG1 en la que se muestran los ejes de medida del laboratorio. (b) Orientación de las moléculas respecto a los ejes principales del cristal y del laboratorio.

A la hora de analizar los resultados, hemos empleado la diferencia de transmisiones entre un campo magnético y el posterior aplicado, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\Delta S_{21} = \frac{S_{21}(B) - S_{21}(B + \Delta B)}{S_{21}(B = 0)}$$

Empleando esta expresión hemos obtenido la señal mostrada en la figura 4.2(a) para una radiación de frecuencia 9 GHz y campo magnético en el eje X. En ella podemos apreciar ocho picos de absorción, que se corresponden con las ocho transiciones permitidas del sistema ($|+1/2 m_I\rangle \Rightarrow |-1/2 m_I\rangle$). Al no producirse transiciones entre estados con distinta m_I , conociendo el estado inicial del sistema podemos saber cual será el estado final si lo excitamos con una señal de una determinada frecuencia. Por tanto, cumple una de las condiciones necesarias para actuar como qubit: tener dos estados bien definidos que codifican los estados $|0\rangle$ y $|1\rangle$ y entre los que es posible inducir transiciones de manera precisa.

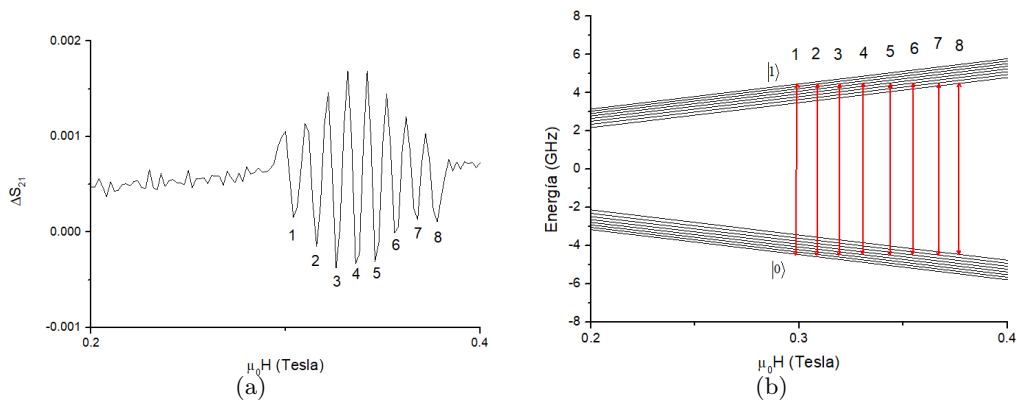


Figura 4.2: (a) ΔS_{21} obtenido para campo aplicado en el eje X y una radiación electromagnética de 9 GHz. (b) Transiciones inducidas por radiación de 9 GHz con campo magnético aplicado en el eje X. Se indica una posible elección de los estados que codifican a un qubit.

Repetiendo la medida anterior para todo el rango de frecuencias que nos permite el analizador de redes, obtenemos los resultados mostrados en la figura 4.3(a) para campo en el eje X. Esta figura da una imagen completa del espectro de excitaciones, algo que no es posible con técnicas comerciales de espectroscopía magnética basadas en cavidades resonantes y que sólo permiten el uso de una frecuencia. Empleando los resultados de la figura 4.3(a) hemos ajustado

los coeficientes g_{II} y A_{II} de nuestro programa de forma que las transiciones experimentales y teóricas coincidan, obteniendo los siguientes valores:

$$g_{XX} = 1.88 \quad g_{YY} = 1.98 \quad g_{ZZ} = 1.98$$

$$A_{XX} = 287.55 \text{ MHz} \quad A_{YY} = 395.90 \text{ MHz} \quad A_{ZZ} = 250.04 \text{ MHz}$$

Mediante las expresiones (3.3), (3.4) y (3.5) obtenemos finalmente los factores g_{ii} y A_{ii} referidos a los ejes de la molécula:

$$g_{zz}^2 = \frac{g_{ZZ}^2 - \frac{g_{XX}^2 \sin^2 \theta_z}{\sin^2 \theta_x}}{\cos^2 \theta_z - \cot^2 \theta_x \sin^2 \theta_z} = 3.40 \Rightarrow \boxed{g_{zz} = 1.84}$$

$$g_{xx}^2 = g_{yy}^2 = \frac{g_{XX}^2 - g_{zz}^2 \cos^2 \theta_x}{\sin^2 \theta_x} = 4.04 \Rightarrow \boxed{g_{xx} = 2.01}$$

$$A_{zz}^2 = \frac{A_{ZZ}^2 g_{ZZ}^2 \sin^2 \theta_x - g_{XX}^2 A_{XX}^2 \sin^2 \theta_z}{g_{zz}^2 \cos^2 \theta_z \sin^2 \theta_x - g_{zz}^2 \cos^2 \theta_x \sin^2 \theta_z} = 9.13 \cdot 10^4 \text{ MHz}^2 \Rightarrow \boxed{A_{zz} = 302.13 \text{ MHz}}$$

$$A_{xx}^2 = A_{yy}^2 = \frac{g_{XX}^2 A_{XX}^2 - A_{zz}^2 g_{zz}^2 \cos^2 \theta_x}{g_{xx}^2 \sin^2 \theta_x} = 5.72 \cdot 10^4 \text{ MHz}^2 \Rightarrow \boxed{A_{xx} = 239.11 \text{ MHz}}$$

Estos valores son razonables y confirman lo esperado para el magnetismo de un ion $(\text{VO})^{2+}$ [10].

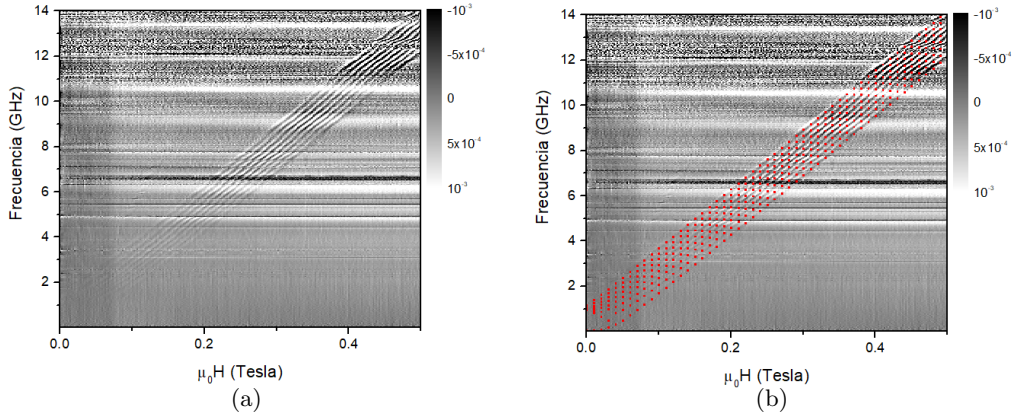


Figura 4.3: Medida de las transiciones de energía del cristal para un campo aplicado paralelo al eje X (a) junto con una comparación con las transiciones de energía teóricas del cristal con los parámetros g_{ii} y A_{ii} calculados (b).

Si introducimos estos parámetros en el Hamiltoniano (3.2) junto con el campo magnético aplicado referido a los ejes principales de la molécula, obtenemos las transiciones mostradas en la figura 4.3(b), en la cual se ha realizado una comparación de estos resultados con las medidas experimentales. Los resultados obtenidos para campo aplicado en los ejes Y y Z del laboratorio se muestran en las figuras A.2 y A.3 del apéndice. Podemos observar que en la transmisión con campo paralelo al eje Y existe una ligera discrepancia entre la teoría y el experimento. Su origen puede encontrarse en la determinación de la orientación de los ejes del cristal respecto de los del laboratorio, ya que no podemos afirmar con completa certeza que los ejes X e Y del laboratorio sean paralelos a los ejes a y c del cristal. Este hecho incrementa notablemente el error en nuestras estimaciones de los parámetros correspondientes a estos ejes.

Experimentos a muy baja temperatura ($T=0.175$ K)

Para terminar con el análisis del qubit hemos realizado una última medida de espectroscopía de banda ancha, esta vez a una temperatura de 0.175 K mediante el empleo de un refrigerador de dilución (sección 2.5), y la hemos comparado con la misma medida a 4.2 K (figura 4.4(b)). Para realizarlas hemos empleado la línea de transmisión WG1 y un cristal similar al empleado en las medidas a 4.2 K colocado de forma que su eje de crecimiento se corresponda con el eje Z del laboratorio (figura 4.4(a)). Una vez colocada la línea con el cristal en contacto con la cámara de mezcla del refrigerador de dilución y sumergido el sistema en el dewar con helio líquido, hemos bajado la temperatura hasta 0.175 K. A esta temperatura hemos medido la transmisión del sistema en un rango de frecuencias desde 10 MHz hasta 14 GHz, y para campo aplicado en el eje Z desde 0 T hasta 0.5 T en pasos de 5 mT.

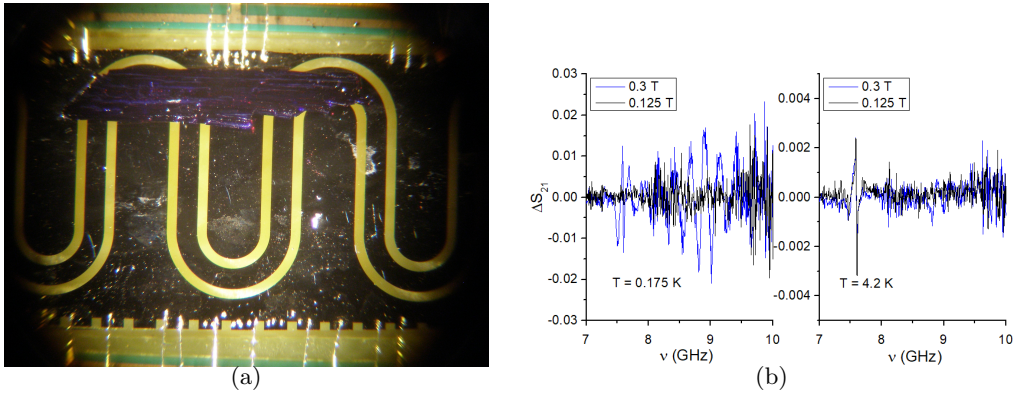


Figura 4.4: (a) Cristal de VO-porf sobre línea de transmisión WG1. (b) Comparación entre las transmisiones medidas para temperaturas de 0.175 K y 4.2 K y campo aplicado de 0.3 T. La transmisión para un campo de 0.125 T nos sirve para conocer el ruido de fondo y poder distinguir las transiciones de este ruido.

En la figura 4.4(b) podemos observar que la transmisión a 0.175 K es un orden de magnitud mayor que a 4.2 K a la vez que las transiciones pueden apreciarse con mayor claridad, debido al aumento en la diferencia de poblaciones entre los niveles que se da al disminuir la temperatura. Esto puede permitirnos realizar una correcta inicialización del qubit, estableciendo una temperatura tal que la mayoría de los espines del cristal se encuentren en el estado $m_S = +1/2$, estado fundamental del qubit.

4.2. Calor específico

Tras la espectroscopía de banda ancha hemos realizado medidas del calor específico del cristal de VO-porf en función de la temperatura para distintos campos magnéticos aplicados en el eje Z del cristal (figura 4.2). Esta es una medida complementaria a la espectroscopía, ya que nos da información acerca de todos los niveles de energía del sistema, sean estos magnéticos o no. Por otro lado, las medidas de calor específico son capaces de indicarnos transiciones de fase del sistema inducidas por las interacciones presentes entre moléculas. Por último, el calor específico depende de la relajación incluso para campo nulo.

El cristal empleado debe cumplir las mismas condiciones que en el caso de la espectroscopía. Al igual que antes, lo hemos colocado de forma que su eje de crecimiento coincida con el eje Z del laboratorio, en el cual hemos aplicado el campo magnético. Las medidas se han realizado en un rango de temperaturas desde 0.35 K hasta 20 K salvo para la medida sin campo magnético, en cuyo caso se ha llegado hasta 100 K. Los campos aplicados han sido de 0, 0.25, 0.5, 1, 2,

3, 5 y 7 T. Una vez obtenidas las medidas (figura 4.6(a)) hemos empleado la correspondiente a campo nulo para ajustar las temperaturas de Debye y los valores n_{op1} y n_{op2} de la expresión (3.9), obteniendo:

$$\theta_{ac} = 29 \text{ K} \quad \theta_{op1} = 80 \text{ K} \quad \theta_{op2} = 280 \text{ K} \quad n_{op1} = 15 \quad n_{op2} = 62$$

La temperatura de Debye de modos acústicos nos indica que existen modos de vibración intermoleculares de baja energía, debido a que su longitud de onda es grande, mientras que las temperaturas de los modos ópticos describen de manera simplificada diversos modos de vibración intramoleculares, con mayor energía debido a la menor longitud de onda y a las mayores energías de cohesión entre átomos dentro de cada molécula. Los factores n_{op1} y n_{op2} nos dicen la cantidad de átomos de la molécula expuestos a estos modos ópticos.



Figura 4.5: Cristal de VO-porf colocado sobre el calorímetro, junto con los ejes del laboratorio

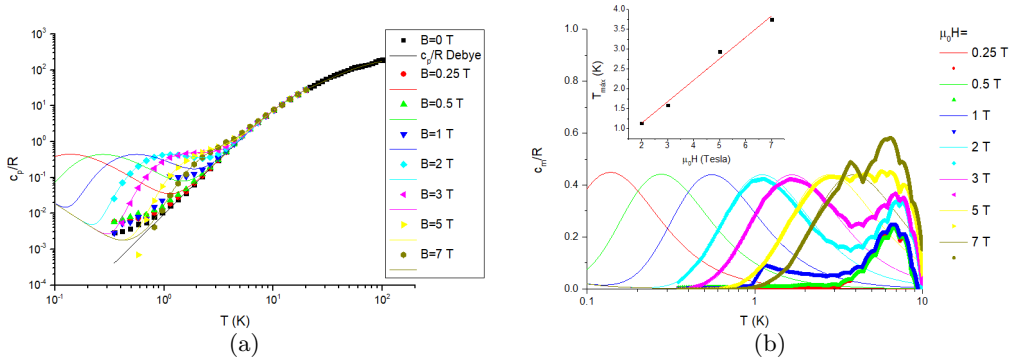


Figura 4.6: (a) Curvas experimentales (puntos) y teóricas (líneas) del calor específico en función de la temperatura para distintos campos magnéticos aplicados. (b) Contribución de los estados excitados del sistema al calor específico (líneas gruesas) junto con la contribución teórica obtenida mediante la expresión (3.8) (líneas finas). Para campos de al menos 2 T pueden apreciarse las anomalías de Schottky, cuya posición varía linealmente con el campo aplicado.

Tras ajustar la expresión (3.9) hemos obtenido la contribución magnética al calor específico restándoles a los resultados obtenidos para cada campo el calor específico obtenido mediante el modelo de Debye (figura 4.6(b)). Al hacerlo podemos apreciar mejor las anomalías de Schottky para campo magnético aplicado mayor o igual a 2 T, mientras que para campos menores se produce una desviación del calor específico medido con respecto al de equilibrio. El motivo reside en la relación entre el tiempo de medida ($t_{exp} \simeq \tau$) y el tiempo de relajación espín-red de la muestra (T_1). La diferencia entre los resultados experimentales y los teóricos nos indica que el tiempo de relajación de los espines moleculares es mucho mayor que el tiempo característico de las medidas, por lo que no se llega a alcanzar el equilibrio y el PPMS no es capaz de ajustar

correctamente las exponenciales de la temperatura mediante las cuales calcula el calor específico. Este fenómeno puede apreciarse claramente en la contribución magnética para un campo aplicado de 1 T, la cual se anula bruscamente al llegar a una temperatura de 1 K. En la figura 4.7 puede verse una comparación entre dos medidas del calor específico con distinto tiempo de medida para un campo de 1 T. La curva tomada con un tiempo de medida mayor coincide con la curva teórica de equilibrio, mientras que la curva con el tiempo de medida menor no sigue la misma dependencia con la temperatura. Al obtener estos datos se obtuvo un tiempo de relajación del sistema a 0.35 K cercano a 15 segundos en el caso de la medida larga, mientras que en la medida corta el tiempo de obtención de los datos a esta temperatura fue menor de un segundo, siendo imposible para el sistema alcanzar el equilibrio. Esto nos indica que T_1 alcanza un valor del orden de segundos a baja temperatura, lo que facilita en gran medida su posible utilización como qubit.

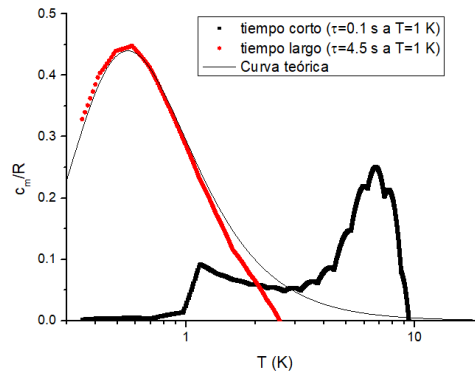


Figura 4.7: Comparación de dos curvas del calor específico obtenidas para un campo magnético aplicado de 1 T. La curva que se adapta a la dependencia teórica es la correspondiente a un tiempo de medida mayor. El incremento en la curva del calor específico magnético para temperaturas cercanas a 10 K está debido a pequeños fallos en el ajuste del calor específico de la red.

Para obtener de forma más precisa el tiempo de relajación del sistema para distintos campos y temperaturas hemos procedido a realizar medidas de la imanación, tratadas en el siguiente apartado.

4.3. Relajación magnética e histéresis

Las medidas de imanación se han realizado en función del campo magnético aplicado, así como en función del tiempo para un campo magnético fijo. Las medidas de imanación tienen interés en el análisis del cristal porque nos permiten obtener el tiempo de relajación espín-red T_1 del sistema, un parámetro crítico del que dependerá la posible utilización del cristal como qubit en computación cuántica. Para determinarlo, hemos empleado tanto el ciclo de histéresis que se obtiene al medir la imanación en función del campo aplicado, como la caída exponencial de la imanación en función del tiempo al seleccionar un campo estático (ver sección 3.4).

En las medidas de imanación hemos seleccionado un cristal de VO-porf de características similares a las buscadas para el resto de medidas. El cristal se ha colocado en un magnetómetro microHall en la orientación adecuada para medir la imanación en el eje cristalino deseado (figura 4.8), y se ha fijado al magnetómetro mediante grasa Apiezon N. Las medidas del ciclo de histéresis en el eje cristalino c se han realizado con campo variable desde -3.5 T hasta 3.5 T y temperaturas de 0.4, 0.6, 1 y 2 K. Con esta orientación también se han tomado varias medidas de la imanación en función del tiempo a una temperatura de 0.4 K. Las medidas de imanación en el eje b se

han realizado únicamente en función del campo, variando desde -3 T hasta 3 T y desde -3.5 T hasta 3.5 T, con temperaturas de 0.4 K y 2 K. Una vez obtenidos los ciclos de histéresis, como en ellos se suman las contribuciones tanto del cristal como del propio magnetómetro, hemos eliminado de los ciclos totales la imanación debida al magnetómetro medida sin muestra. Los detalles de esta corrección pueden verse en la figura A.4 del apéndice. Con los datos corregidos, hemos empleado las expresiones (3.11) (para las medidas en función del tiempo) y (3.13) (para las medidas del ciclo de histéresis) para determinar el tiempo de relajación del sistema a las distintas temperaturas y los diferentes campos magnéticos aplicados.

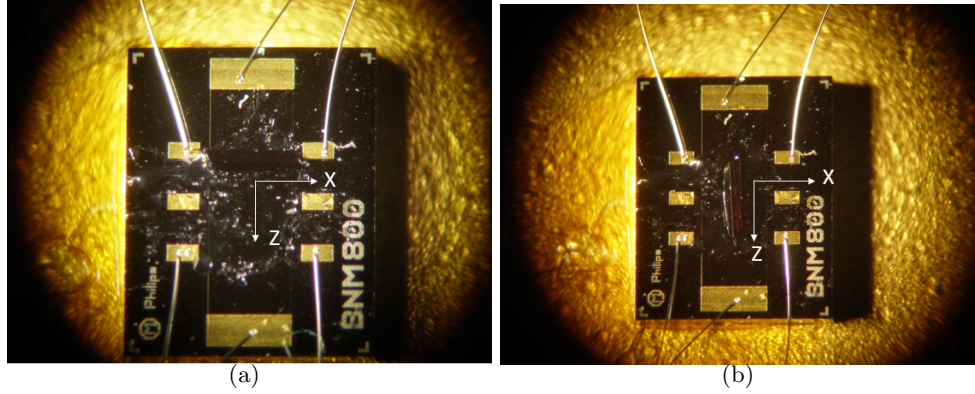


Figura 4.8: Cristal de VO-porf colocado en el magnetómetro microHall para medir su imanación en el eje cristalino c (a) o b (b)

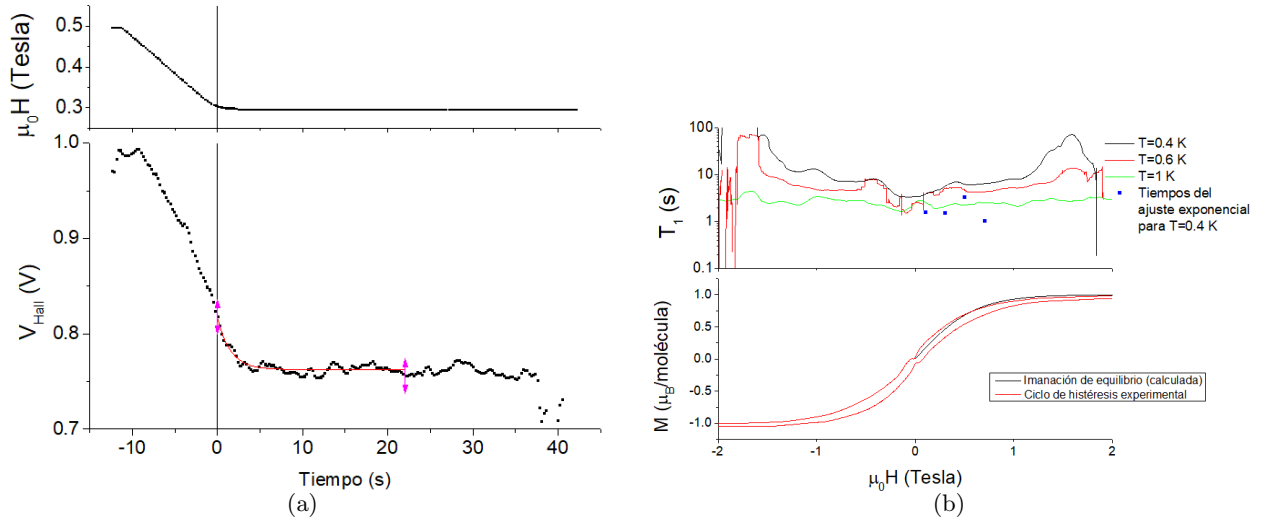


Figura 4.9: (a) Medida de la imanación en función del tiempo para campo aplicado de 0.3 T en el eje cristalino c a una temperatura de 0.4 K. El origen de tiempos se ha establecido en el momento en el que el campo ha empezado a mantenerse constante. (b) Ciclo de histéresis obtenido con campo paralelo al eje c del cristal a una temperatura de 0.4 K, junto con las curvas de los tiempos de relajación obtenidos para distintas temperaturas y los tiempos obtenidos mediante ajustes exponenciales con campo fijo.

Vamos a trabajar en primer lugar con las medidas de la imanación en función del tiempo para un campo fijo. En la figura 4.9(a) se muestran los resultados obtenidos para un campo aplicado de 0.3 T. Mediante un ajuste según la expresión (3.11) obtenemos el tiempo de relajación. En la figura A.5 se muestran el resto de medidas realizadas de la imanación en función del tiempo. Para hacer estas medidas hemos aplicado un campo inicial que hemos ido disminuyendo de forma

brusca hasta un valor estable, a partir del cual la imanación del sistema ha caído hasta su valor de equilibrio dado por el campo aplicado. Mediante un ajuste exponencial obtenemos un tiempo de relajación $T_1 = 1.54 \pm 0.14$ s para un campo aplicado de 0.3 T y una temperatura de 0.4 K (figura 4.9(a)).

Pasemos ahora a analizar las curvas de histéresis. En la figura 4.9(b) se muestra la imanación obtenida a una temperatura de 0.4 K aplicando campo en el eje c . Se observa que la imanación no coincide con la curva de equilibrio calculada usando la expresión (3.7), además de mostrar histéresis. Esto confirma la existencia de procesos de relajación magnética bastante lentos, en escalas del orden de segundos como evidencian las curvas de calor específico.

La figura 4.9(b) muestra los tiempos de relajación T_1 obtenidos mediante la expresión (3.13) aplicada a curvas correspondientes a distintas temperaturas. Para determinar los tiempos de relajación hemos tenido en cuenta que el campo varía a una velocidad de 180 Oe/s y que ΔH tiene un valor de 1 Oe. Observamos que T_1 es mayor a temperaturas más bajas, debido a que existen menos fonones con energías suficientes como para generar un proceso de relajación de la red, y campos altos. A una temperatura de 1 K el tiempo de relajación no llega a los 10 segundos, mientras que a temperaturas de 0.4 y 0.6 K puede alcanzar valores cercanos a los 100 s. Puesto que T_1 constituye el límite último para la coherencia de espín de una molécula aislada, estos resultados confirman que la molécula de VO-porf es una buena candidata para actuar como qubit.

Para terminar con las medidas de imanación vamos a comprobar cual es la dependencia del tiempo de relajación T_1 con la temperatura. Conociéndola podemos determinar cuales son los procesos de relajación espín-red que dominan en el cristal. Para ello hemos tomado los tiempos de relajación correspondientes a un campo de 1.15 T tras suavizar las curvas para eliminar ruido. El tiempo de relajación obtenido en función de la temperatura se muestra en la figura 4.10. Si los procesos que dominan son los directos, T_1 será proporcional a T^{-1} , mientras que si dominan los procesos Raman el tiempo de relajación será proporcional a T^{-n} con n entre 7 y 9.

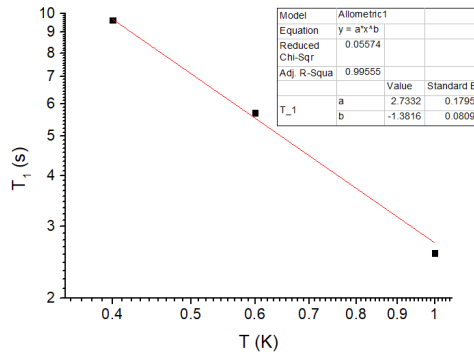


Figura 4.10: Dependencia del tiempo de relajación con la temperatura para un campo aplicado de 1.15 T.

Mediante el ajuste de los puntos experimentales obtenemos que T_1 es proporcional a $T^{-1.38}$, lo que nos indica que en este material dominan procesos directos frente a los de Raman a temperaturas inferiores a 1 K.

4.4. Acoplo a resonadores

Para obtener información de las transiciones a bajas frecuencias y campos, zona que no somos capaces de estudiar con la línea de transmisión, así como la velocidad a la que se puede cambiar

el estado del qubit hemos realizado medidas con un resonador. En ellas, al igual que en el resto de medidas, hemos colocado el cristal encima del resonador con su eje de crecimiento según el eje Z del laboratorio, y lo hemos fijado con grasa Apiezon N (figura 4.11). El resonador empleado ha sido el R28, con una frecuencia fundamental de 1.4 GHz. Las medidas han consistido en el análisis a 4.2 K de la transmisión del sistema para un rango de frecuencias desde 1.381 GHz hasta 1.386 GHz, unido a un barrido en campo magnético desde -0.06 T hasta 0.06 T. Una vez obtenidos estos datos hemos realizado un ajuste de la transmisión máxima del resonador en función del campo aplicado. Para los campos a los que se produce una transición entre dos estados de espín, es decir, cuando $\omega_r \sim \Delta E/\hbar$, donde ΔE es la separación entre los dos niveles magnéticos de la molécula, la transmisión sufre una disminución debido a la absorción de fotones por parte de la muestra. Analizando la profundidad y anchura de estas disminuciones de transmisión podemos obtener la frecuencia de Rabi a la que se produce la inversión de los espines en el cristal (de $m_S = +1/2$ a $m_S = -1/2$) por efecto de su interacción con un fotón. Cuanto mayor sea esta frecuencia mayor será la velocidad de operación del qubit, y por lo tanto se podrán realizar más operaciones con él durante su tiempo de coherencia.

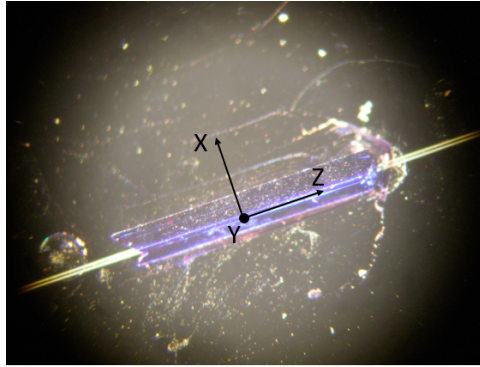


Figura 4.11: Cristal de VO-porf colocado en el resonador R28.

En la figura 4.12(a) representamos la transmisión máxima del resonador junto con el factor $\kappa = \frac{\omega_r}{Q}$, siendo ω_r la frecuencia de resonancia y Q el factor de calidad de la lorentziana correspondiente a la resonancia que se observe. Es decir, κ es la anchura del pico de resonancia que da la tasa de relajación del resonador aislado ($\omega_r \neq \Delta E/\hbar$) o acoplado a los espines ($\omega_r \sim \Delta E/\hbar$). Para realizar el ajuste de una de las transmisiones y obtener la frecuencia de Rabi hemos considerado la siguiente expresión para κ [21]:

$$\kappa = \kappa_0(0) + \Delta\kappa H + G \frac{\frac{Gh}{g\mu_B} \cdot \frac{\Gamma h}{g\mu_B}}{(H_r - H)^2 + \left(\frac{\Gamma h}{g\mu_B}\right)^2} \quad (4.1)$$

donde H es el campo aplicado, H_r es el campo al que $\Delta E/\hbar$ se sintoniza con ω_r , G es la frecuencia de Rabi de una excitación colectiva de un conjunto de N espines, inducida por el acoplo a un fotón, y mediante Γ obtenemos el tiempo de coherencia de una molécula en el cristal. Una vez obtenido el factor G mediante un ajuste (inset de la figura 4.12(a)), obtenemos la frecuencia de Rabi g de un único espín dividiendo G por la raíz del número N de moléculas que se encuentran en el estado inicial de la transición y que interaccionan con los fotones que atraviesan el resonador. En la figura 4.12(b) hemos representado las transiciones obtenidas con el resonador junto con las calculadas mediante la resolución del hamiltoniano (3.2) y la transmisión medida con campo en el eje Z. En ella se puede observar que las transiciones obtenidas con el resonador son consistentes con las teóricas.

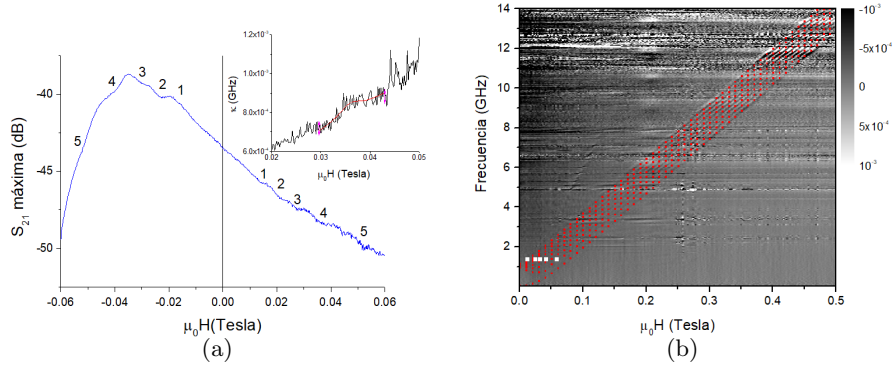


Figura 4.12: (a) Transmisión máxima del sistema en función del campo magnético aplicado para una temperatura de 4.2 K junto con el factor $kappa$ y su ajuste según la ecuación (4.1) para la cuarta transición. (b) Transmisión del sistema con campo en el eje Z para todo el rango de frecuencias disponible, en el que los puntos blancos representan las transiciones medidas con el resonador y los puntos rojos representan las transiciones teóricas del cristal con los parámetros g_{ii} y A_{ii} calculados.

Mediante el ajuste de la expresión (4.1) para la cuarta transición que se produce obtenemos una frecuencia de Rabi colectiva $G = 2.14 \pm 0.69$ MHz, por lo que en el cristal se produce la inversión de al menos un espín en un tiempo cercano a 500 ns, junto con un parámetro $\Gamma = 77.90 \pm 38.70$ MHz, con el cual obtenemos un tiempo de coherencia de una molécula en el cristal de 13 ns, tiempo que tardamos en perder la información contenida en una de las moléculas del cristal. Este tiempo es mucho menor que el de relajación espín-red T_1 de una molécula aislada debido a la interacción entre las moléculas del cristal, y constituye el límite inferior para T_1 . Sabiendo ahora que el cristal empleado tiene una longitud de 5 mm, el resonador tiene una anchura de $14 \mu\text{m}$, el campo generado por los fotones incide $7 \mu\text{m}$ en el cristal [12], tenemos dos moléculas en cada celda unidad de 2271.6 \AA^3 y la proporción de espines en el estado inicial correspondiente a la cuarta transición a 4.2 K es 0.0631186, calculada con nuestro programa, obtenemos la siguiente frecuencia de Rabi para un espín aislado:

$$g = \frac{G}{\sqrt{N}} = \frac{2.14 \text{ MHz}}{\sqrt{0.0631186 \cdot \frac{2}{2271.6 \text{ \AA}^3} \cdot \frac{1 \text{ \AA}^3}{10^{-24} \text{ cm}^3} \cdot (0.5 \cdot 14 \cdot 10^{-4} \cdot 7 \cdot 10^{-4}) \text{ cm}^3}} = 0.41 \pm 0.13 \text{ Hz}$$

La frecuencia de Rabi calculada nos indica que tardaríamos 2.44 s en conseguir invertir el espín de una molécula aislada usando un fotón. Este tiempo es mayor que el de relajación T_1 . Sin embargo, mediante una disminución de la temperatura conseguimos un aumento de T_1 , lo que podría hacer factible que una molécula pueda operar como qubit a temperaturas suficientemente bajas.

Capítulo 5

Conclusiones

Hemos realizado una caracterización física completa de moléculas de VO-porf y de su hamiltoniano de espín. De acuerdo con los resultados experimentales llegamos a las siguientes conclusiones:

- El acoplo de materiales magnéticos a líneas de transmisión superconductoras permiten la realización de espectroscopía magnética de banda ancha que puede, además, extenderse a la región de muy bajas temperaturas. Estos espectrómetros “en chip” suponen, por tanto, un complemento a las técnicas comerciales basadas en cavidades resonantes.
- Los estados de la molécula de VO-porf son tales que transiciones inducidas por microondas se producen de forma unívoca entre los estados $|+1/2 m_I\rangle$ y $|-1/2 m_I\rangle$. Tenemos, por tanto, ocho posibles definiciones de los estados del qubit con las que podemos trabajar. Mediante radiación electromagnética de la frecuencia adecuada podemos inducir la transición del estado con $m_S = +1/2$ al estado con $m_S = -1/2$ sin cambiar el estado del espín nuclear.
- El tiempo de relajación espín-red T_1 de la molécula alcanza los segundos, llegando incluso a los 100 segundos, a muy baja temperatura. Este es el tiempo máximo que podremos trabajar con la molécula aislada como qubit sin perder la información contenida en él.
- Hemos conseguido acoplar un cristal de estas moléculas a un resonador superconductor. La optimización de este acoplo puede darnos en un futuro un nuevo diseño de procesadores cuánticos mejores que los existentes actualmente. Además el hecho de tener tiempos de coherencia largos permitiría emplear cristales de estas moléculas como memorias cuánticas magnéticas, en las que la información se quedaría almacenada durante largo tiempo.
- La molécula de VO-porf tarda más de 2 s en invertir su espín a 4.2 K. Aunque este tiempo sea mayor que el de relajación T_1 , podemos disminuir la temperatura hasta conseguir que T_1 sea mucho mayor que el tiempo de inversión del espín. De esta forma se puede realizar una gran cantidad de operaciones con el qubit antes de que decaiga.

Estas conclusiones sugieren que es posible emplear la molécula de VO-porf como qubit en futuros ordenadores cuánticos.

Bibliografía

- [1] S. Lloyd. Quantum-mechanical computers. *Scientific American* **273**, 140 (1995).
- [2] L. DiCarlo, J. M. Chow, J. M. Gambetta, Lev S. Bishop, B. R. Johnson, D. I. Schuster, J. Majer, A. Blais, L. Frunzio, S. M. Girvin and R. J. Schoelkopf. Demonstration of two-qubit algorithms with a superconducting quantum processor. *Nature* **460**, 240 (2009).
- [3] S. Debnath, N. M. Linke, C. Figgatt, K. A. Landsman, K. Wright and C. Monroe. Demonstration of a small programmable quantum computer with atomic qubits. *Nature* **536**, 63 (2016).
- [4] F. De Martini, V. Buzek, F. Sciarrino and C. Sias. Experimental realization of the quantum universal NOT gate. *Nature* **419**, 815 (2002).
- [5] D. Porras and J. I. Cirac. Effective quantum spin systems with trapped ions. *Physical Review Letters* **92**, 207901 (2004).
- [6] M. H. Devoret and R. J. Schoelkopf. Superconducting circuits for quantum information: an outlook. *Science* **339**, 1169 (2013).
- [7] G. Aromí, A. Gaita-Ariño and F. Luis. Computación cuántica con moléculas magnéticas. *Revista Española de Física* **30**, 21 (2016).
- [8] R. J. Schoelkopf and S. M. Girvin. Wiring up quantum systems. *Nature* **451**, 664 (2008).
- [9] J. J. Pla, K. Y. Tan, J. P. Dehollain, W. H. Lim, J. J. L. Morton, D. N. Jamieson, A. S. Dzurak and A. Morello. A single-atom electron spin qubit in silicon. *Nature* **489**, 541 (2012).
- [10] J. M. Zadrozny, J. Niklas, O. G. Poluektov and D. E. Freedman. Milisecond coherence time in a tunable molecular electronic spin qubit. *ACS Central Science* **1**, 488 (2015).
- [11] M. D. Jenkins, D. Zueco, O. Roubeau, G. Aromi, J. Majer and F. Luis. A scalable architecture for quantum computation with molecular nanomagnets. *Dalton Transactions* **45**, 16682 (2016).
- [12] M. D. Jenkins, T. Hümmer, M. José Martínez-Pérez, J. J. García-Ripoll, D. Zueco and F. Luis. Coupling single-molecule magnets to quantum circuits. *New Journal of Physics* **15**, 095007 (2013).
- [13] A. M. Repollés. *Quantum computing with molecular magnets* (PhD thesis, Universidad de Zaragoza, 2016).
- [14] A. Abragam and B. Bleaney. *Electron paramagnetic resonance of transition ions* (Dover Publications Inc., 1986).
- [15] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling and B. P. Flannery. *Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing* (3ª edición, Cambridge University Press, 2007).

- [16] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë. *Mécanique Quantique (Volumen 2, capítulo XIII)* (Hermann, 1997).
- [17] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics* (8^a edición, John Wiley & Sons, 2005).
- [18] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer and B. Roulet. *Physique Statistique* (Hermann, 1997).
- [19] H. B. Callen. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics* (2^a edición, John Wiley & Sons, 1985).
- [20] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics* (Saunders College Publishing, 1976).
- [21] M. D. Jenkins. *Coupling quantum circuits to magnetic molecular qubits* (PhD thesis, Universidad de Zaragoza, 2015).

Apéndice A

Figuras complementarias



Figura A.1: PPMS modelo 6000 de Quantum Design

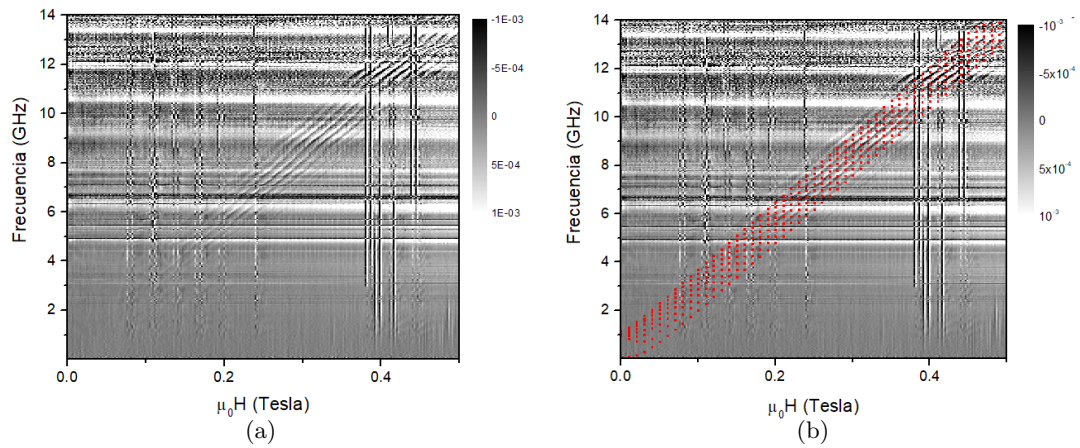


Figura A.2: Medida de las transiciones de energía del cristal para un campo aplicado paralelo al eje Y (a) junto con una comparación con las transiciones de energía teóricas del cristal con los parámetros g_{ii} y A_{ii} calculados (b).

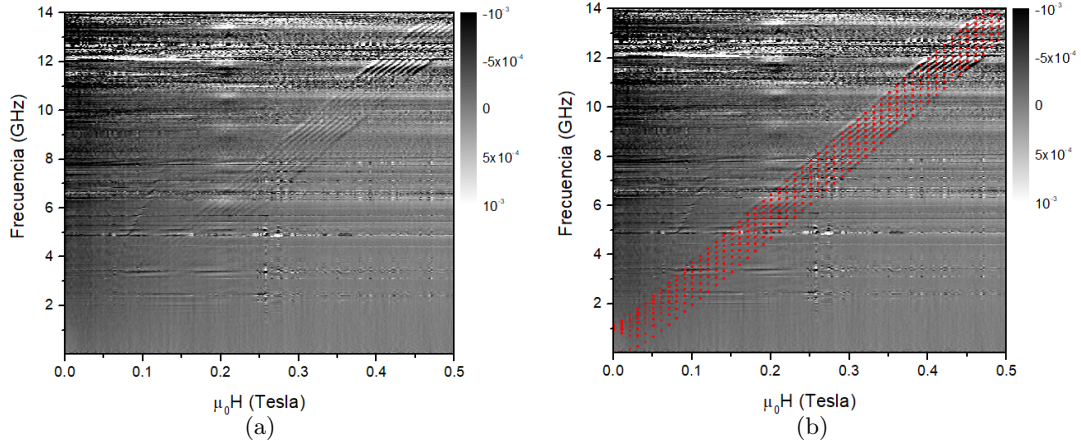


Figura A.3: Medida de las transiciones de energía del cristal para un campo aplicado paralelo al eje Z (a) junto con una comparación con las transiciones de energía teóricas del cristal con los parámetros g_{ii} y A_{ii} calculados (b).

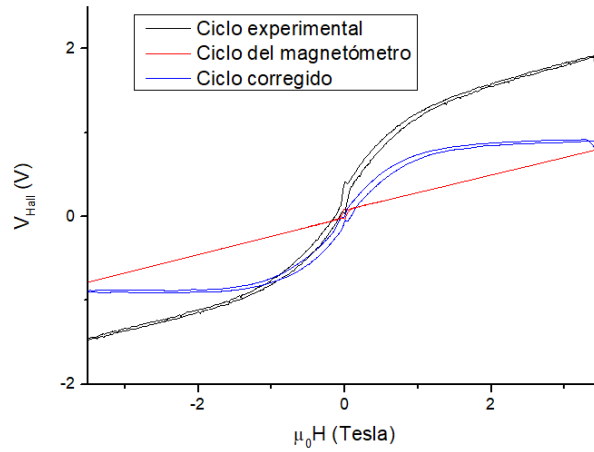


Figura A.4: Imanación medida para el conjunto de magnetómetro y cristal junto con la medida para el magnetómetro vacío y la calculada para el cristal. Para realizar la corrección de los datos hemos centrado la curva de histéresis total medida y le hemos restado la imanación del magnetómetro. Además hemos suavizado las curvas para tener menos error en la determinación del tiempo de relajación.

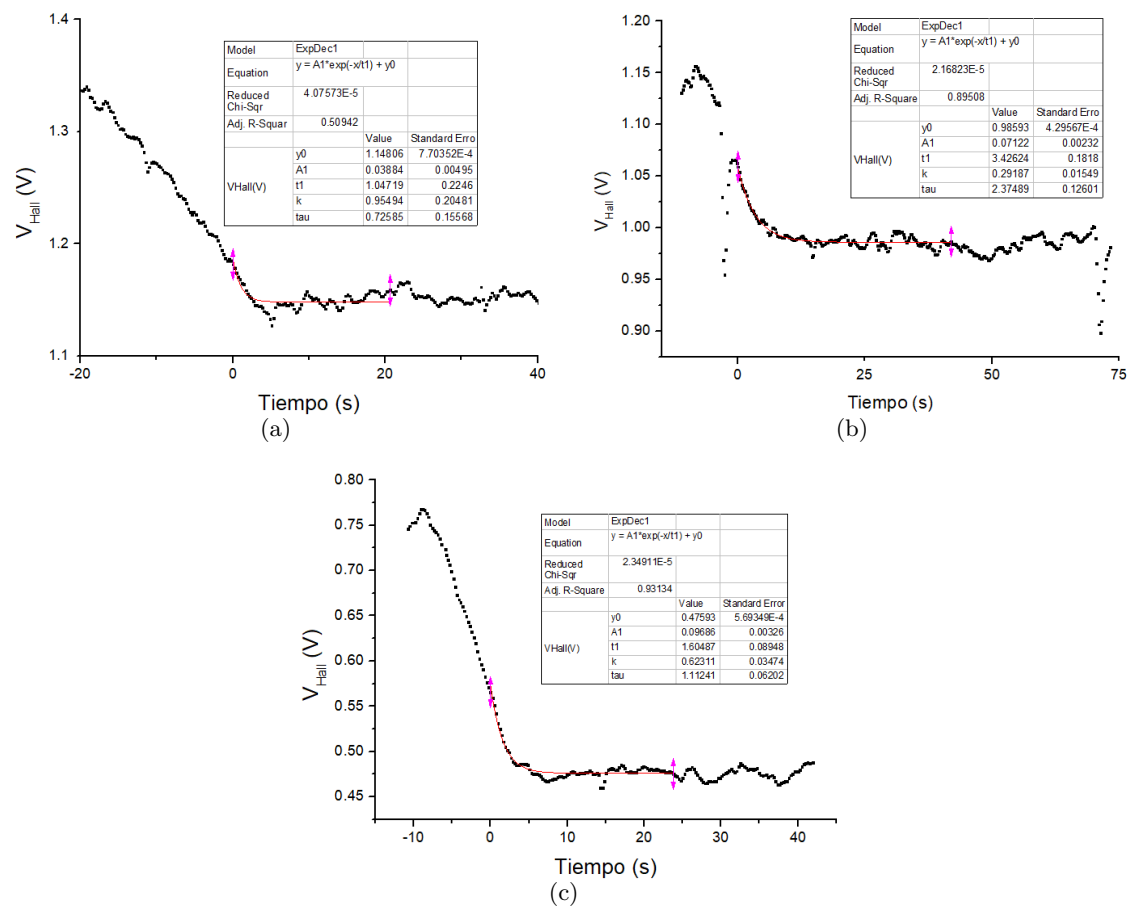


Figura A.5: Imanación en función del tiempo para campo de 0.7 T (a), 0.5 T (b) y 0.1 T (c) junto con los ajustes realizados.